

09. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 29 APR 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   6 月   6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 6 2 2 5 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 6 2 2 5 3 ]

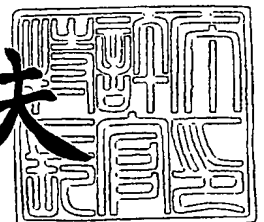
出   願   人                      旭化成ケミカルズ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月   1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030737

【提出日】 平成15年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 笹川 雅弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白木 利典

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国履物・皮革研究所

【氏名】 リュウ ジュウンセン

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国履物・皮革研究所

【氏名】 ユン ジュンシック

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国履物・皮革研究所

【氏名】 チェ キョンマン

【発明者】

【住所又は居所】 大韓民国釜山広域市釜山鎮区堂甘洞786-50 韓国履物・皮革研究所

【氏名】 オム ギヨン

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水添共役ジエン系共重合体含有衝撃吸収材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を超え90重量%未満である、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体を水素添加した水添共役ジエン系共重合体(A) 85重量部を超え100重量部以下、およびポリオレフィン系重合体、ゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体(B) が15重量部未満である、反撥弾性が40%以下の発泡構造を有する衝撃吸収材。

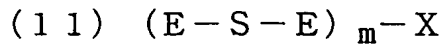
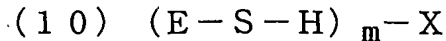
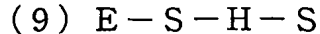
【請求項2】 水添共役ジエン系共重合体(A) が、共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はランダム共重合体ブロックを少なくとも一つ有することを特徴とする請求項1に記載の衝撃吸収材。

【請求項3】 水添共役ジエン系共重合体(A) が、共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックHの含有量が40重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の衝撃吸収材

【請求項4】 水添共役ジエン系共重合体(A) が、示差走査熱量測定(DSC) チャートにおいて、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲に結晶化ピークが実質的に存在しない水添共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項5】 水添共役ジエン系共重合体(A) が、下記一般式(1)～(11) から選ばれる少なくとも一つの構造を有する重合体を水素添加した水添共重合体である請求項1～4のいずれかに記載の衝撃吸収材。

- (1) S
- (2) S-H
- (3) S-H-S
- (4)  $(\text{S-H})_m\text{-X}$
- (5)  $(\text{S-H})_n\text{-X-(H)}_p$
- (6) H-S-H
- (7) S-E
- (8) H-S-E



(ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロック、Eは共役ジエン重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びpは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。)

【請求項6】 水添共役ジエン系共重合体(A)が、メルトフロー比で8以上の水添共重合体である請求項1～5のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項7】 水添共役ジエン系共重合体(A)が、官能基を有する原子団が結合している変性水添共役ジエン系共重合体である請求項1～6のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項8】 水添共役ジエン系共重合体(A)が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団を少なくとも1個有している変性水添共役ジエン系重合体である請求項7に記載の衝撃吸収材。

【請求項9】 水添共役ジエン系重合体(A)が、官能基を有する原子団が結合している変性水添共役ジエン系重合体に水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を含有する2次変性剤成分(C)を反応させてなる二次変性水添共重合体である請求項8に記載の衝撃吸収材。

【請求項10】 二次変性剤成分(C)の量が、(A)と(B)の合計100重量部に対し0.01～20重量部であることを特徴とする請求項9に記載の衝撃吸収材。

【請求項11】 ポリオレフィン系重合体(B)が、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブチレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル系共重合体からなる群より選ばれる少なく

とも 1 種のポリエチレン系重合体である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項 12】 ゴム状重合体 (B) が、1, 2-ポリブタジエン、水添共役ジエン重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体及びその水素添加物、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体及びその水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ブチルゴム、天然ゴムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のゴム状重合体である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項 13】 架橋剤の使用量が、成分 (A) と成分 (B) の合計量 10.0 重量部に対し 1.5 ～ 8 重量部である請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の衝撃吸収材。

【請求項 14】 請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の衝撃吸収材からなる履物用材料。

【請求項 15】 請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の衝撃吸収材からなる緩衝材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反撥弾性（衝撃吸収性）等に優れた発泡体からなる衝撃吸収材に関する。また本発明は、かかる特性を有する衝撃吸収材から構成される履物用材料（とりわけ履物底材）、緩衝材料に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

共役ジエン系重合体は重合体中に不飽和二重結合を有するため、熱安定性、耐候性、耐オゾン性が劣る。そのため、その不飽和二重結合を水素添加してそれらを改善する方法が古くから知られている。（例えば、特許文献 1 参照）

そして、これらの水添重合体は、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂や他のゴム状重合体とブレンドすることにより、その特性が活かされ、熱可塑性樹脂の改質

剤、自動車部品等の分野で広く使用されている。ジエン部のビニル結合構造を 40%以上含有する共役ジエン重合体の水素添加物を  $\alpha$ -オレフィン重合体と組み合わせた組成物が開示されている。(例えば、特許文献 2 参照) また、ビニル結合構造を 10%以上含有する共役ジエン重合体の水素添加物と熱可塑性樹脂との組成物が開示されている。(例えば、特許文献 3 参照)

#### 【0003】

また、重合体鎖中にビニル結合含量の多いブロックとビニル結合含量の少ないブロックを有する共役ジエン重合体を水素添加する試みがなされている。例えば、1, 2-マイクロ構造を高々 15 重量%で含有する第一のブロック及び 1, 2-マイクロ構造を少なくとも 30%含有する第二のブロックを有するジブロック共重合体の水素化物を  $\alpha$ -オレフィン重合体と組み合わせた組成物が開示されている。(例えば、特許文献 4 参照) また、1, 2-ビニル結合含量が 20%以下であるポリブタジエンブロックセグメントとブタジエン部分の 1, 2-ビニル結合含量が 25~95%であるブロックセグメントからなるブロック共重合体を水素添加した水添ジエン系重合体を熱可塑性樹脂および/またはゴム状重合体と組み合わせた熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。(例えば、特許文献 5 参照) 更に、共役ジエン重合体のビニル結合含量の最大値と最小値との差が 15 重量%である共役ジエン重合体ブロックを有するブロック共重合体を水添した水添ブロック共重合体とポリオレフィンとの組成物が開示されている。(例えば、特許文献 6 参照)

#### 【0004】

また、ビニル芳香族炭化水素含有量が 3~50 重量%のランダム共重合体であって、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.0 以下であり、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合量が 10~90%である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。(例えば、特許文献 7 参照) また、ビニル芳香族炭化水素含有量が 5~60 重量%のランダム共重合体であって、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合量が 60%以上である共重合体を水素添加した水添ジエン系共重合体とポリプロピレン樹脂との組成物が開示されている。(例えば、特許文献 8 参照)

## 【0005】

さらに、塩化ビニル樹脂類に似た重合体として、スチレン主体のブロックとブタジエン／スチレンを主体とするブロックを含有する共重合体からなる水添ブロック共重合体をベースとする成形材料が開示されている。（例えば、特許文献9参照）

かかる水添重合体を履物底材に使用することも開示されているが、耐圧縮永久歪性の点では不十分であり（例えば、特許文献10参照）、更なる性能向上の要求には応えられなかった。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開昭56-30401号公報

## 【特許文献2】

特開昭56-30447号公報

## 【特許文献3】

特開平2-36244号公報

## 【特許文献4】

特開昭56-30455号公報

## 【特許文献5】

特開平3-128957号公報

## 【特許文献6】

特開平8-109288号公報

## 【特許文献7】

特開平2-158643号公報

## 【特許文献8】

特開平6-287365号公報

## 【特許文献9】

WO98/12240号公報

## 【特許文献10】

特開2001-197902号公報



**【 0 0 0 7 】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反撥弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体からなる衝撃吸収材を提供することにある。また本発明の目的は、履物用材料（とりわけ履物底材）、緩衝材料として好適な材料を提供することを目的としている。

**【 0 0 0 8 】****【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、ビニル芳香族化合物を含有する水添共役ジエン系共重合体又は該水添共役ジエン系共重合体とポリオレフィン系重合体及び／又はゴム状重合体からなる組成物を有する発泡体からなる衝撃吸収材、とりわけ特定のビニル芳香族化合物含有量とビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量を有する水添共役ジエン系重合体又は該水添共役ジエン系共重合体とポリオレフィン系重合体及び／又はゴム状重合体から構成される組成物を有する発泡体からなる衝撃吸収材が上記課題を効果的に解決することを見だし、本発明を完成するに至った。

**【 0 0 0 9 】**

即ち本発明は、

ビニル芳香族化合物の含有量が 5 0 重量％を超え 9 0 重量％未満である、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体を水素添加した水添共役ジエン系共重合体である成分（A） 8 5 重量部を超え 1 0 0 重量部以下、およびポリオレフィン系重合体、ゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の重合体（B） 1 5 重量部未満、からなる水添共重合体又は水添共重合体組成物を有し、反撥弾性が 4 0 % 以下であることを特徴とする発泡体からなる衝撃吸収材を提供するものである。また本発明は、履物用材料（とりわけ履物底材）、緩衝材料として好適な材料を提供するものである。

**【 0 0 1 0 】****【発明の実施の形態】**

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体は、少なくとも一種の共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体を水素添加した共重合体である。そして、その中でも耐傷付き性の点で、共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体又はランダム共重合体ブロックを少なくとも一つ有する共重合体を水素添加した水添共重合体が好ましい。

#### 【0011】

水添共役ジエン系共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は耐傷付き性、柔軟性の点で50重量%を超え90重量%未満であり、好ましくは60重量%を超え88重量%以下、さらに好ましくは62重量%を超え86重量%以下である。

水添共役ジエン系共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、柔軟性、耐傷付き性、耐圧縮永久歪性、低反撥弾性（衝撃吸収性）の点で、40重量%以下が好ましい。より好ましくは1～40重量%、更に好ましくは5～35重量%、とりわけ好ましくは10～30重量%である。特に好ましくは13～25重量%であることが推奨される。

#### 【0012】

水添共役ジエン系共重合体におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法（I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法、以下、四酸化オスミウム酸法とも呼ぶ）により得たビニル芳香族化合物重合体ブロック成分の重量（但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族化合物重合体成分は除かれている）を用いて、次の式から求めることができる。

ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量（重量%）

$$= (\text{水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの重量} / \text{水素添加前の共重合体の重量}) \times 100$$

#### 【0013】

尚、本発明で使用する水添共役ジエン系重合体におけるビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、水添後の重合体においても核磁気共鳴装置（NMR）を用いて（Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTR

Y and TECHNOLOGY 54, 685 (1981)に記載の方法) 直接測定することができる。

#### 【0014】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体の重量平均分子量は、発泡体における引張強度等の機械的強度や耐傷付き性、耐圧縮永久歪性の点から6万以上であり、成形加工性の観点から100万以下である。水添共役ジエン系共重合体の好ましい重量平均分子量は10万を越え、80万以下、更に好ましくは13万～50万である。本発明において、分子量分布は、1.05～6であるが、成形加工性の点で1.1～6、好ましくは1.2～5、更に好ましくは1.4～4.5であることが推奨される。

#### 【0015】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体は、発泡体における耐傷付き性や耐圧縮永久歪性の点から、共役ジエン単量体単位の水添率が70%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上の水添重合体であることが好ましい。

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体は、該水添共重合体に関して得られた粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$  (損失正接) のピークが $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 70^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $5 \sim 50^\circ\text{C}$ に少なくとも1つ存在する共重合体が好ましい。 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲に存在する $\tan \delta$ のピークは、水添共役ジエン系共重合体の重合体鎖中における共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体の水添共重合体部分に起因するピークである。この水添共重合体部分に起因するピークの存在が $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲に少なくとも1つ存在することは、水添共役ジエン系共重合体の耐傷付き性及び低反撥弾性(衝撃吸収性)と柔軟性とのバランスの点で重要である。

#### 【0016】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体は、示差走査熱量測定法(DSC法)において、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲において共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体部分における結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物が好ましい。ここで、 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度範囲において共役ジエン

とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体部分における結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が3 J/g未満、好ましくは2 J/g未満、更に好ましくは1 J/g未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

#### 【0017】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のミクロ構造（シス、トランス、ビニルの比率）は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的にビニル結合含量は5～80%、好ましくは10～60%であることが推奨される。

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、共重合体の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、特に推奨されるものは、下記一般式（1）～（11）から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。

#### 【0018】

- (1) S
- (2) S-H
- (3) S-H-S
- (4) (S-H)<sub>m</sub>-X
- (5) (S-H)<sub>n</sub>-X-(H)<sub>p</sub>
- (6) H-S-H
- (7) S-E
- (8) H-S-E
- (9) E-S-H-S
- (10) (E-S-H)<sub>m</sub>-X
- (11) (E-S-E)<sub>m</sub>-X

（ここで、Sは共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Hはビニル芳香族化合物重合体ブロック、Eは共役ジエン重合体ブロッ

クである。mは2以上、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上、好ましくは1～10の整数である。Xはカップリング剤残基又は多官能開始剤残基を示す。)

#### 【0019】

一般式において、ランダム共重合体ブロックS中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また該共重合体ブロックSには、ビニル芳香族炭化水素含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体のメルトフロー比は、耐圧縮永久歪性及び加工性の点で、8以上が好ましい。より好ましくは9～25、特に好ましくは10～20である。ここでメルトフロー比は、230℃、加重10Kgで測定したメルトフローレートと230℃、加重2.16Kgで測定したメルトフローレートとの比である。

#### 【0020】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジエンに基づくビニル結合含量や水添共重合体の水添率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて知ることができる。また、本発明において、水添共役ジエン系重合体の分子量は、ゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めた重量平均分子量である。水添共役ジエン系重合体の分子量分布は、同様にGPCによる測定から求めることができ、重量平均分子量と数平均分子量の比率である。

#### 【0021】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において共役ジエンは1対の共役

二重結合を有するジオレフィンであり、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソプレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

#### 【0022】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、水素添加前の共役ジエン系共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えばn-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンの如き脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

#### 【0023】

重合開始剤としては、一般的に共役ジエン及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好適な有機アルカリ金属化合物としては、炭素数1から20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物であって、1分子中に1個のリチウムを含む化合物や1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が挙げられる。

#### 【0024】

具体的にはn-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ジイソプロピルベンゼンとsec-ブチル

リチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと *sec*-ブチルリチウムと少量の 1, 3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。更に、米国特許第 5, 708, 092 号明細書、英国特許第 2, 241, 239 号明細書、米国特許第 5, 527, 753 号明細書等に記載されている有機アルカリ金属化合物も使用することができる。

#### 【0025】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物を重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合 (1, 2 または 3, 4 結合) の含量を増やすために、ビニル量調整剤として第 3 級アミン化合物またはエーテル化合物を添加する。第 3 級アミン化合物としては一般式  $R_1R_2R_3N$  (ただし  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は炭素数 1 から 20 の炭化水素基または第 3 級アミノ基を有する炭化水素基である) の化合物である。たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、*N*-エチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N'*, *N'*-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、*N*, *N*, *N'*, *N''*, *N''*-ペンタメチルエチレントリアミン、*N*, *N'*-ジオクチル-*p*-フェニレンジアミン等である。

#### 【0026】

またエーテル化合物としては、直鎖状エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖状エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス (2-オキソラニル) プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等

が挙げられる。

#### 【0027】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン系重合体を得る方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよく、最終的に本発明の規定を満足するものであればよい。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

#### 【0028】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うこともできる。2官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化物等、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3から4の整数を示す）で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等



も使用できる。

#### 【0029】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、官能基を有する原子団が少なくとも1つ結合している変性水添共役ジエン系共重合体（以後、成分（A-1）とも呼ぶ）を使用することもできる。官能基を有する原子団としては、例えば水酸基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。水添共役ジエン系共重合体は、共役ジエン系共重合体の重合終了時にこれらの官能基含有原子団を形成もしくは含有する化合物を反応させることにより得られる変性水添共役ジエン系共重合体を水添することにより得られる。

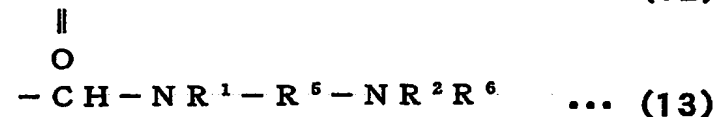
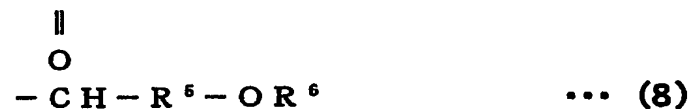
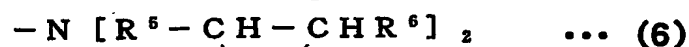
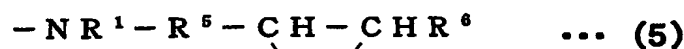
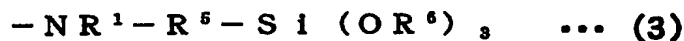
#### 【0030】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性水添共役ジエン系共重合体が好ましい。

本発明において、該変性剤残基の例としては、下記式（1）～（14）からなる群より選ばれる式で表される少なくとも1種の官能基を有するものが挙げられる。

#### 【0031】

## 【化1】



## 【0032】

上記式(1)～(14)において、

Nは窒素原子、Siは珪素原子、Oは酸素原子、Cは炭素原子、Hは水素原子

を表し、 $R^1 \sim R^4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基を表し、且つ、該炭化水素基は、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、各 $R^5$ は各々独立に炭素数1～48の炭化水素基を表し、且つ、所望により、各々独立に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基及び炭素数1～24のアルコキシシラン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有してもよく、各 $R^6$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。

#### 【0033】

本発明において、上記変性剤残基を形成するために用いることができる変性剤としては、上記の官能基を有する、及び／又は形成し得る公知の化合物を用いることができる。例えば特公平4-39495号公報（米国特許第5,115,035号に対応）に記載された末端変性処理剤を用いることができる、具体的には、下記のものが挙げられる。

#### 【0034】

上記式（1）～（6）の官能基を有する変性剤の例としては、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、N-（1,3-ジブチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン、4-ジ（ $\beta$ -トリメトキシシリルエチル）アミノスチレン、4-ジ（ $\beta$ -トリエトキシシリルエチル）アミノスチレン、4-ジ（ $\gamma$ -トリメトキシシリルプロピル）アミノスチレン、4-ジ（ $\gamma$ -トリエトキシシリルプロピル）アミノスチレンなどが挙げられる。

#### 【0035】

上記式（7）の官能基を有する変性剤の例としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、ブチロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなどの環状ラクトンが挙げられる。

上記式（8）の官能基を有する変性剤の例としては、4-メトキシベンゾフェ

ノン、4-エトキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス(メトキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(エトキシ)ベンゾフェノン、 $\gamma$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

上記式(9)及び(10)の官能基を有する変性剤の例としては、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリブトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0036】

また、上記式(9)及び(10)の官能基を有する変性剤の更なる例として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランが挙げられる。

#### 【0037】

また、上記式(9)及び(10)の官能基を有する変性剤の更なる例として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジプロポキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジブトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジフェノキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルメキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)メチルエトキシシランが挙げられる。

#### 【0038】

また、上記式 (9) 及び (10) の官能基を有する変性剤の更なる例として、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルプロポキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルブトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メチルフェノキシシラン、トリス ( $\gamma$ -グリシドキシプロピル) メトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) ジメトキシシラン、トリス ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピル) メトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランが挙げられる。

#### 【0039】

また、上記式 (9) 及び (10) の官能基を有する変性剤の更なる例として、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルエチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジブトキシシランが挙げられる。

#### 【0040】

また、上記式 (9) 及び (10) の官能基を有する変性剤の更なる例として、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルメチルジフェノキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジエチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルジメチルプロポキシシラン、 $\beta$ -(

3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェノキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジイソプロペンオキシシランが挙げられる。

#### 【0041】

上記式 (11) の官能基を有する変性剤の例としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

上記式 (12) の官能基を有する変性剤の例としては、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

#### 【0042】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共役ジエン系重合体のリビング末端に、官能基を形成もしくは含有する変性剤を付加反応させることにより、共重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性共役ジエン系共重合体が得られ、これに水素を添加することにより変性水添共役ジエン系共重合体を得ることができる。変性水添共役ジエン系共重合体を得る他の方法として、共役ジエン系共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応 (メタレーション反応) させ、有機アルカリ金属が付加した重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させてから、変性剤を反応させて変性水添共役ジエン系共重合体を得ることもできる。

#### 【0043】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体においては、上記のいずれの変性方法においても、反応温度は、好ましくは0~150℃、より好ましくは20~120℃である。変性反応に要する時間は他の条件によって異なるが、好ましくは24時間以内であり、特に好適には0.1~10時間である。

変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

#### 【0044】

尚、本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体においては、変性共役ジエン系重合体に、一部変性されていない共重合体が混在しても良い。変性水添共役ジエン系共重合体に混在する未変性の重合体の割合は、好ましくは70wt%以下、より好ましくは60wt%以下、更に好ましくは50wt%以下であることが推奨される。

#### 【0045】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体を得るために使用する水添触媒としては、特に制限はされない。従来から公知である(1)Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2)Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3)Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および／または還元性有機金属化合物との混合物が挙げられる。

#### 【0046】

チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属

化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

#### 【0047】

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体において、水添反応は一般的に 0～200℃、より好ましくは 30～150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は 0.1～15MPa、好ましくは 0.2～10MPa、更に好ましくは 0.3～5MPa が推奨される。また、水添反応時間は通常 3分～10時間、好ましくは 10分～5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

#### 【0048】

上記のようにして得られた水添共役ジエン系共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残査を除去し、水添重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の反応液にアセトンまたはアルコール等の水添共重合体等に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接共重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。尚、本発明の水添共役ジエン系共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。

#### 【0049】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体においては、上記の変性水添共役ジエン系共重合体に、該変性水添共役ジエン系共重合体の官能基と反応性を有する二次変性剤（以後、これを成分（C）とも呼ぶ）を反応させた二次変性水添共役ジエン系共重合体（以後、これを成分（A-2）とも呼ぶ）を水添共重合体組成物の構成成分として使用することができる。

#### 【0050】

本発明で使用する二次変性水添共役ジエン系共重合体において、成分（C）の二次変性剤は上記の変性水添共役ジエン系共重合体の官能基と反応性を有する官



能基を有する二次変性剤であり、好ましくはカルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する二次変性剤である。二次変性剤は、これらの官能基から選ばれる官能基を少なくとも2個有する二次変性剤である。但し官能基が酸無水物基の場合、酸無水物基が1個の二次変性剤であっても良い。変性水添共役ジエン系共重合体に二次変性剤を反応させる場合、変性水添共役ジエン系共重合体に結合されている官能基1当量あたり、二次変性剤が0.3～10モル、好ましくは0.4～5モル、更に好ましくは0.5～4モルであることが推奨される。変性水添共役ジエン系共重合体と二次変性剤を反応させる方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、後述する溶融混練方法や各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法などが挙げられる。

#### 【0051】

二次変性剤として具体的なものは、カルボキシル基を有する二次変性剤としては、マレイン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、カルバリル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸等が挙げられる。

#### 【0052】

酸無水物基を有する二次変性剤としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、シス-4-シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキシテトラヒドロキシフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

イソシアネート基を有する二次変性剤としてはトルイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、多官能芳香族イソシアナート等が挙げられる。エポキシ基を有する二次変性剤としてはテトラグリジール-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシール-m-キシレンジアミン、ジグリシールアニリン、エチレングリコールジグリシール、プロピレングリコールジグ

リシジル、テレフタル酸ジグリシジルエステルアクリレート等の他、変性水添共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているエポキシ化合物などが挙げられる。

#### 【0053】

シラノール基を有する二次変性剤としては変性水添共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているアルコキシシラン化合物の加水分解物等が挙げられる。アルコキシシラン基を有する2次変性剤としてはビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）-テトラスルファン、ビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）-ジスルファン、エトキシシロキサンオリゴマー等の他、変性水添共重合体を得るために使用される変性剤として記載されているシラン化合物などであるが挙げられる。

#### 【0054】

本発明で使用する二次変性水添共役ジエン系共重合体において、特に好ましい二次変性剤は、カルボキシル基を2個以上有するカルボン酸又はその酸無水物、或いは酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基を2個以上有する2次変性剤であり、例えば無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トリイレンジイソシアナート、テトラグリジジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスー（3-トリエトキシシリルプロピル）-テトラスルファン等である。

#### 【0055】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体においては、水添共役ジエン系重合体として $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えばその無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物でグラフト変性した変性水添共重合体を使用することができる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添重合体100重量部当たり、一般に0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

## 【0056】

本発明で使用する変性水添共役ジエン系共重合体においては、グラフト変性する場合の反応温度は、好ましくは100～300℃、より好ましくは120～280℃である。グラフト変性する方法の詳細については、例えば、特開昭62-79211号公報を参照できる。

本発明で使用する水添共役ジエン系共重合体が変性水添共役ジエン系共重合体、又は二次変性水添共役ジエン系共重合体である場合、該変性共重合体に結合している官能基が上述した2次変性剤や官能基を含有するポリオレフィン系重合体及び／又はゴム状重合体、無機充填材、極性基含有添加剤等と反応性を有すると同時に、窒素原子や酸素原子、或いはカルボニル基を変性水添共重合体中に有しているため、これらとポリオレフィン系重合体及び／又はゴム状重合体、無機充填材、極性基含有添加剤等の極性基間での水素結合等の物理的な親和力により相互作用が効果的に発現され、本発明が目的とする効果を更に発揮できる。

## 【0057】

本発明においては、成分(A)である水添共役ジエン系共重合体(変性水添共役ジエン系共重合体或いは二次変性水添共役ジエン系共重合体である場合も含む)85重量部を超え100重量部以下、好ましくは87重量部を超え100重量部以下、更に好ましくは90重量部を超え100重量部以下と成分(B)であるポリオレフィン系重合体、ゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体15重量部未満、好ましくは13重量部未満、更に好ましくは10重量部未満からなる水添共重合体又は水添共重合体組成物を使用することにより本発明が目的としている特性を有する発泡体からなる衝撃吸収材を得ることができる。

## 【0058】

また、本発明においては、成分(A)である変性水添共役ジエン系重合体85重量%を超え100重量%以下、好ましくは87重量%を超え100重量%未満、更に好ましくは90重量%を超え100重量%未満と成分(B)であるポリオレフィン系重合体、ゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体15重量%未満、好ましくは13重量%未満、更に好ましくは90重量%未満

からなる水添共重合体又は水添共重合体組成物 100 重量部に対し、二次変性剤成分 (C) 0.01~20 重量部、好ましくは 0.02~10 重量部、更に好ましくは 0.05~7 重量部からなる共重合体組成物を使用することもできる。

成分 (A) と成分 (B) が上記の配合割合の場合、耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反発弾性 (衝撃吸収性) に優れた発泡体からなる衝撃吸収材を得ることができる。

#### 【0059】

本発明で使用するポリオレフィン系重合体は、ポリエチレン、エチレンを 50 重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブチレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレンとアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数 C1~C24 のアルコールやグリシジルアルコール等とアクリル酸とのエステルであるアクリル酸エステル類との共重合体、エチレンとメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数 C1~C24 のアルコールやグリシジルアルコール等とメタアクリル酸とのエステルであるメタクリル酸エステル類との共重合体、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系重合体、ポリプロピレン、プロピレンを 50 重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブチレン共重合体、プロピレン-ブチレン共重合体、プロピレン-ヘキセン共重合体、プロピレン-オクテン共重合体、プロピレンと前記アクリル酸エステル類との共重合体、プロピレンと前記メタクリル酸エステル類との共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系重合体、エチレン-ノルボルネン重合体等の環状オレフィン系重合体、ポリブテン系重合体などが挙げられる。

#### 【0060】

これらポリオレフィン系重合体の中でも、ポリエチレン系重合体が好ましく、特にポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブチレン共重合体、エチレンーブチレン共重合体、エチレンーヘキセン共重合体、エチレンーオクテン共重合体、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンーアクリル酸エステル系共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル系共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種のポリエチレン系重合体が好ましい。共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。これらのポリオレフィン系重合体は単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。ポリオレフィン系重合体の重合方法は従来公知の方法いずれでもよく、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合等があげられる。良加工性が要求される場合、本発明におけるポリオレフィン系重合体のメルトフローレート（JIS K6758に準拠：230℃、2.16Kg荷重）は0.05～200g/10分、好ましくは0.1～150g/10分の範囲にあることが望ましい。本発明で使用するポリオレフィン系重合体は、上記の成分（C）で予め変性されていても良い。

#### 【0061】

ゴム状重合体（B）としては、ブタジエンゴムやイソプレングムなどの共役ジエン重合体及びその水素添加物（水添共役ジエン重合体）、スチレンーブタジエンゴムなどの共役ジエンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体及びその水素添加物（但し、本発明で規定する成分（A）の水添共役ジエン系共重合体とは異なる）、スチレンーブタジエンブロック共重合体やスチレンーイソプレンブロック共重合体などの共役ジエンとビニル芳香族化合物とのブロック共重合体及びその水素添加物（但し、本発明で規定する成分（A）の水添共役ジエン系共重合体とは異なる）、アクリロニトリルーブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロプレングム、エチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）、エチレンーブテンージエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルーアクリル酸エステルー共役ジエン共重合ゴムが挙げられる。また、ウレタンゴム、多硫化ゴム、天然ゴムなどが挙げられる。これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。また、これらのゴム状重合体は、上記の成分

(C) で予め変性されていても良い。ゴム状重合体の重量平均分子量は、3万～100万、好ましくは5万～80万、更に好ましくは7～50万である。

#### 【0062】

本発明で使用するゴム状重合体 (B) として好ましいものは、1, 2-ポリブタジエン、水添共役ジエン重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体及びその水素添加物、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体及びその水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ブチルゴム、天然ゴムである。

ゴム状重合体 (B) として使用する1, 2-ポリブタジエンは、機械的強度や流動性の点で、ビニル結合含有量が70%以上、好ましくは85%以上であり、結晶化度が5%以上、好ましくは10～40%の1, 2-ポリブタジエンである。1, 2-ポリブタジエンの分子量は、広い範囲にわたって任意に選択できるが、機械的強度や流動性、外観の点で、固有粘度 $[\eta]$  (トルエン中30℃で測定) が0.5 dl/g、好ましくは1.0～3.0 dl/gであることが推奨される。

#### 【0063】

ゴム状重合体 (B) として使用する水添共役ジエン重合体は、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分に基づくビニル結合 (1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合の合計量。但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量) が15～80%、好ましくは20～60%であることが推奨される。また、水添共役ジエン重合体は、ビニル結合含有量が異なるセグメントが2個以上結合している直鎖状ブロック重合体構造、或いは分岐状ブロック重合体構造の水添共役ジエン重合体であっても良い。なお、本発明においてビニル芳香族化合物含有量が5重量%未満のビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合体の水添物は、水添共役ジエン重合体とみなす。また、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体及びその水素添加物は、ビニル芳香族化合物の含有量が50～5重量%、好ましくは45～10重量%のビニル芳香族化合物と共役ジエンからなるランダム共重合体又はその水素添加物である。

。水添共役ジエン重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合体の水素添加物は、該重合体中の共役ジエンに基づく二重結合の70%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは85%以上が水添されていることが好ましい。

#### 【0064】

ゴム状重合体(B)として使用するビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体及びその水素添加物は、ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%以下、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～45重量%であり、ビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックを少なくとも1個、好ましくは2個以上と、共役ジエン化合物を主とする重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体又はその水添物である。ブロック共重合体及びその水素添加物の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、例えば、下記の一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有するブロック共重合体又はその水素添加物が挙げられる。

#### 【0065】

$(A-B)_a$ 、 $A-(B-A)_a$ 、 $B-(A-B)_a$ 、 $[(B-A)_a]_b-Y$ 、  
 $[(A-B)_a]_b-Y$ 、 $[(B-A)_a-B]_b-Y$ 、 $[(A-B)_a-A]_b-Y$   
 (ここで、Aはビニル芳香族化合物を主とする重合体ブロックであり、Bは共役ジエン化合物を主とする重合体ブロックである。各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。bは2以上の整数、好ましくは2～10の整数であり、aは1以上の整数、好ましくは1～10の整数である。Yは、上述したカップリング剤の残基又は多官能開始剤残基である)

#### 【0066】

本発明に使用されるビニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体の水素添加物において、共役ジエンに基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は目的に合わせて任意に選択でき、特に限定されない。重合体中の共役ジエンに基づく不飽和二重結合の70%を超える、好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上が水添されていても良いし、一部のみが水添されていても良い。水素添加率が70%を超える場合、耐熱劣化性や耐候

性の良好な組成物が得られる。一部のみを水添する場合には、水添率が 1 0 ~ 7 0 %、或いは 1 5 ~ 6 5 % 特に好ましくは 2 0 ~ 6 0 % にすることが好ましく、未水添のブロック共重合体を使用した場合に比較して耐熱劣化性の良好な組成物を得ることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材で使用する水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物には、必要によりポリオレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂を配合しても良い。ポリオレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂を配合する場合、その配合量は柔軟性を維持する点から成分 (A) と成分 (B) の合計量 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 5 ~ 8 0 重量部が推奨される。

ポリオレフィン系重合体以外の熱可塑性樹脂としては、ビニル芳香族化合物の含有量が 5 0 重量% を超える共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂又はその水添物 (但し、本発明で規定する成分 (A) の水添共役ジエン系共重合体とは異なる)、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS)、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエンスチレン共重合樹脂 (MBS) が挙げられる。

#### 【 0 0 6 8 】

また、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、メタクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを 5 0 重量% 以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂が挙げられる。

#### 【 0 0 6 9 】



また、ナイロンー46、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー11、ナイロンー12、ナイロンー6ナイロンー12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリー4, 4'-ジオキシジフェニルー2, 2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2, 6-ジメチルー1, 4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4, 4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。

#### 【0070】

これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000～500万、更に好ましくは1万～100万である。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上を併用しても良い。また、これらの熱可塑性樹脂は、上記の成分(C)で予め変性されていても良い。

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材に用いる水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物には、必要により、加工性を改良するために軟化剤を配合することが出来る。軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。本発明で用いる軟化剤は、ナフテン系及び／又はパラフィン系のものが好ましい。

#### 【0071】

合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。軟化剤の配合量

は、成分（A）の水添共役ジエン系共重合体100重量部に対して0～200重量部、好ましくは0～100重量部の範囲で使用できる。

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材に用いる水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物には、必要に応じて任意の添加剤を配合することができる。添加剤の種類は、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えば、シリカ、タルク、マイカ、けい酸カルシウム、ハドロタルサイト、カオリン、珪藻土、グラファイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機充填剤、カーボンブラック等の有機充填材が挙げられる。

#### 【0072】

また、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等の滑剤、離型剤、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等の可塑剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系、硫黄系及びアミン系熱安定剤等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等の補強剤、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどの着色剤、その他「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）などに記載されたものが挙げられる。

#### 【0073】

本発明において、水添共重合体組成物の製造方法及び水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物に各種添加剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、ロール混練機（2本ロールオープンミル）、バンバリーミキサー、ニーダー、コニーダ、単軸スクリュー押出機、2軸スクリュー押出機、多軸スクリュー押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による溶融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。

#### 【0074】

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材を得る方法は、化学的方法、物理的方法等

があり、各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理発泡剤等の発泡剤の添加等により材料内部に気泡を分布させて得ることができる。発泡材料とすることにより、軽量化、柔軟性、緩衝性、換気性、意匠性等の向上を図ることができる。特に水添共役ジエン系共重合体又は共重合体組成物の架橋物の発泡体からなる衝撃吸収材は、軽量で柔軟性があり、優れた耐圧縮永久歪特性や低反撥弾性（衝撃吸収性）を発揮するため履物用材料（とりわけ履物底材）、緩衝材料として好適に利用できる。

#### 【0075】

無機系発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ホウ水素化ナトリウム、金属粉等を例示することができる。

有機系発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、ジアゾアミノアゾベンゼン、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N' - ジニトロソ-N, N' - ジメチルテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p - トルエンスルホニルヒドラジド、p, p' - オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、p - トルエンスルホニルセミカルバジド等を例示することができる。

#### 【0076】

物理的発泡剤としては、ペンタン、ブタン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素、窒素、空気等のガス、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、クロロジフルオロエタン、ハイドロフルオロカーボン等のフッ素化炭化水素等を例示することができる。

これらの発泡剤は組み合わせて使用してもよい。発泡剤の配合量は、通常は、成分（A）と成分（B）の合計量100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.3～8重量部、さらに好ましくは0.5～6重量部、とりわけ好ましくは1～5重量部である。

#### 【0077】

本発明においては、発泡に際し、上記の水添共役ジエン系共重合体又は水添共

重合体組成物を架橋剤（加硫剤）で架橋（加硫）することができる。

架橋剤としては、有機過酸化物及びアゾ化合物などのラジカル発生剤、オキシム化合物、ニトロソ化合物、ポリアミン化合物、硫黄、硫黄化合物が使用され、硫黄含有化合物には、一塩化硫黄、二塩化硫黄、ジスルフィド化合物、高分子多硫化合物などが含まれる。架橋剤の使用量は、通常は、成分（A）と成分（B）の合計量 100 重量部に対し 0.01～20 重量部、好ましくは 0.1～15 重量部、更に好ましくは 0.5～10 重量部の割合で用いられる。特に低反撥弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体を得る場合、架橋剤の使用量は成分（A）と成分（B）の合計量 100 重量部に対し 1～10 重量部、好ましくは 1.5～8 重量部が推奨される。

#### 【0078】

有機過酸化物（以下、成分（D）とも呼ぶ）としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、tert-ブチルハイドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルジペルオキシフタレート、tert-ブチルペルオキシラウレート、tert-ブチルペルオキシアセテート、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレレート、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、2,2-ビス（tert-ブチルペルオキシ）ブタン、1,1-ジ（tert-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシノー3、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキシノー3、2,2-ビス（ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。

#### 【0079】

これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシク-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

#### 【0080】

また上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、架橋促進剤 (架橋助剤) として硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ブチレングリコールアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メタルアクリレート等の多官能性アクリレートモノマー、ブチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、メタルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。これらの架橋促進剤 (架橋助剤) の使用量は、通常は、成分 (A) と成分 (B) の合計量 100 重量部に対して 0.01~20 重量部、好ましくは 0.05~15 重量部、更に好ましくは 0.1~10 重量部の割合で用いられる。特に本発明の発泡体を衝撃吸収材として使用する場合、架橋促進剤 (架橋助剤) の使用量は 0.1~5 重量部が推奨される。

#### 【0081】

また硫黄架橋に際して、架橋促進剤として、スルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニア系、チアゾール系、チオ尿素系、ジチオカルバメート系加硫促進剤などが必要に応じた量で使用される。また、架橋助剤として、亜鉛華、ステアリン酸などが必要に応じた量で使用される。

#### 【0082】

本発明の水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物を有する発泡体からなる衝撃吸収材の製造方法は特に制限されない。例えば、第一工程で成分（A）と成分（B）、必要に応じて他の添加剤を前述の熔融混練機で混練した後、第二工程で該混練物と発泡剤、架橋剤、架橋助剤とを前述の熔融混練機で混練して得た配合物を架橋発泡させることにより製造することができる。第一工程の混練温度は、例えば80～250℃、好ましくは100～230℃である。第二工程の混練温度は、例えば60～200℃、好ましくは80～150℃であるが、混練中に架橋反応が過剰に進行しないような温度に設定することが推奨される。なお、スクリュウ押出機などの熔融混練機を使用して第一工程と第二工程を同一の熔融混練機内で配合物を得ることもできる。

#### 【0083】

本発明における架橋発泡体は、通常実施される架橋方法で架橋され、例えば、120～200℃の温度で、好適には140～180℃の温度で架橋される。架橋時間は架橋剤の種類により任意に選定できるが、一般に3～90分、好ましくは5～60分である。また、架橋発泡は一般に50～300 kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは100～200 kgf/cm<sup>2</sup>の加圧下に行われる。なお、本発明においては、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などの方法により水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物を架橋させたものや、押出成形や射出成形などにより成形した後、電子線、放射線等による物理的架橋、水架橋などの方法により水添共役ジエン系共重合体又は水添共重合体組成物を架橋させたものを使用することもできる。

#### 【0084】

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材は、上述の水添共役ジエン系共重合体又は

水添共重合体組成物を圧縮成形機、ロールミル、カレンダーロール、押出機、射出成形機などを用い、シート、各種形状の成形品に加工して発泡、或いは架橋発泡させて発泡体からなる衝撃吸収材として活用できる。

本発明の発泡体からなる衝撃吸収材の優れた耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反撥弾性（衝撃吸収性）を生かして、本発明における発泡体を各種用途における衝撃吸収材として使用する場合、後述する反撥弾性の測定方法において、反撥弾性が 4 0 % 以下、好ましくは 3 5 % 以下、更に好ましくは 3 0 % 以下であることが推奨される。本発明における発泡体は、必要により反撥弾性を 2 5 % 以下、更には 2 0 % 以下にすることもできる。

#### 【 0 0 8 5 】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

##### A. 重合体の特性及び物性

##### 1) スチレン含有量

水添前の共重合体を用い、紫外分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて測定した。

#### 【 0 0 8 6 】

##### 2) ポリスチレンブロック含有量

水添前の共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の四酸化オスミウム酸法で測定した。共重合体の分解にはオスミウム酸 0.1 g / 125 ml 第3級ブタノール溶液を用いた。

##### 3) ビニル結合含量

ビニル結合含量は、赤外分光光度計（装置名：FT/IR-230；日本分光社製）を用い、ハンプトン法により算出した。

##### 4) 水添率

水添率は、核磁気共鳴装置（BRUKER社製、DPX-400）で測定した

## 【0087】

## 5) 分子量及び分子量分布

GPC [装置は、ウォーターズ製] で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度 35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求めた重量平均分子量（ポリスチレン換算分子量）である。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

## 【0088】

## 6) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤とした GPC カラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記 5 のポリスチレン系ゲル（昭和電工製：Shodex）の GPC と、シリカ系カラム GPC（デュポン社製 Zorbax）の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。試料は、変性後の共重合体を用いた。

## 【0089】

7)  $\tan \delta$ （損失正接）のピーク温度

粘弾性測定解析装置（（株）レオロジ社製 型式 DVE-V4 を使用）を用い、粘弾性スペクトルを測定して求めた。測定周波数は、10 Hz である。

## 8) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

DSC [マックサイエンス社製、DSC 3200S] で測定した。室温から 30℃/分の昇温速度で 150℃まで昇温し、その後 10℃/分の降温速度で -100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが出る温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

## 【0090】

## 9) メルトフロー比



J I S K 6 7 5 8 に準拠して測定した 230℃、荷重 10 k g のメルトフローレートと、230℃、荷重 2.16 k g のメルトフローレートの比である。

#### B. 水添触媒の調製

水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。

##### (1) 水添触媒 I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 1 リットルを仕込み、ビス ( $\eta$  5-シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド 100 ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム 200 ミリモルを含む n-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約 3 日間反応させた。

##### 【0091】

##### (2) 水添触媒 I I

窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン 2 リットルを仕込み、ビス ( $\eta$  5-シクロペンタジエニル) チタニウムジ- (p-トリル) 40 ミリモルと分子量が約 1,000 の 1,2-ポリブタジエン (1,2-ビニル結合量約 85%) 150 グラムを溶解した後、n-ブチルリチウム 60 ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して室温で 5 分反応させ、直ちに n-ブタノール 40 ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。

##### 【0092】

#### C. 水添共重合体等の調製

##### <ポリマー 1>

内容積が 10 リットルの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を 2 基使用し、まず非水添共重合体の連続重合を以下の方法で行った。

ブタジエン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 4.51 リットル/h r、スチレン濃度が 24 重量%のシクロヘキサン溶液を 5.97 リットル/h r、モノマー (ブタジエンとスチレン合計) 100 重量部に対する n-ブチルリチウムの量が 0.077 重量部となるような濃度に調整した n-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液を 2.0 リットル/h r で 1 基目の反応器の底部にそれぞれ供給し、更に N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンの量が n-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.44 モルとなる供給速度で N, N, N', N'-

テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液を供給し、90℃で連続重合した。反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は約45分であり、ブタジエンの転化率は、ほぼ100%、スチレンの転化率は99%であった。

#### 【0093】

1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部へ供給し、それと同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38リットル/h rの供給速度で2基目の底部に供給し、90℃で連続重合して共重合体（非水添共重合体）を得た。2基目の出口におけるスチレンの転化率は98%であった。

連続重合で得られた非水添共重合体を分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ポリスチレンブロック含有量が20重量%、ブタジエン部のビニル結合量は14重量%、重量平均分子量は20万、分子量分布は1.9であった。

#### 【0094】

次に、連続重合で得られた非水添共重合体に、上記水添触媒Iを非水添共重合体100重量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水添反応を行った。反応終了後にメタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加し、水添共重合体（ポリマー1）を得た。

ポリマー1の水添率は99%であった。また、粘弾性測定の結果、 $\tan \delta$ のピークは10℃に存在した。また、DSC測定の結果、結晶化ピークは無かった。また、メルトフロー比は14であった。

#### 【0095】

##### <ポリマー2>

ポリマー1と同様にして連続重合で得られたリビングポリマーの溶液中に、変性剤として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン重合に使用した*n*-ブチルリチウムに対して当モル反応させて変性重合体を得た。

得られた共重合体を分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ポリスチ

レンブロック含有量が20重量%、重量平均分子量は20万、分子量分布は1.

9、変性率は約60%であった。

次に変性重合体の溶液に水添触媒IIをTiとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度70℃で水添反応を行った。その後安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを重合体100重量部に対して0.3重量部添加した後、溶媒を除去した。

得られた変性水添重合体(ポリマー5)の水添率は、水添率は99%であった。また、DSC測定の結果、結晶化ピークは無かった。また、メルトフロー比は15であった。

#### 【0096】

##### <ポリマー3>

ポリマー2に、該ポリマーに結合する官能基1当量あたり2.1モルの無水マレイン酸を配合して、30mmφ二軸押出機で210℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融混練し、ポリマー2の二次変性水添重合体(ポリマー3)を得た。

#### 【0097】

##### D. 発泡性重合体組成物の調製及び発泡体の成形

熔融混練機としてニーダーを用い、表1に示した第一工程の配合成分を混練温度約120℃、混練時間15分で混練した。次に熔融混練機として2本ロールオープンミルを用い、第一工程の混練物と表1に示した第二工程の各配合成分とを混練温度約100℃、混練時間10分で混練した。

次に、圧縮成形機を用いて得られた混練物を温度160℃、圧力150kgf/cm<sup>2</sup>で20分間圧縮成形した。20分経過後150kg/cm<sup>2</sup>の圧力を保持したまま室温まで冷却した。その後圧力を開放して重合体組成物の発泡成形品を得た。

#### 【0098】

##### E. 発泡体の特性

##### 1) 発泡体の比重

自動比重測定装置 (Automatic Sp. Gr. Calibrator DMA-3, Ueshima. Meas

urements) を用いて発泡体の比重を測定した。

## 2) 硬さ

ASTM-D2240 に準拠して、Asker C タイプ デュロメーター硬度計を用いて発泡体の硬さを測定した。測定温度は 22℃。

## 3) 引張強度、伸び、引裂強度

厚さ 3 mm の発泡成形品からダンベルカッタ (No. 2) を用いて試験片を作成し、ASTM-D412 に準拠して測定した。

## 【0099】

## 4) 圧縮永久歪

ASTM-D3754 に準拠して、厚さ (高さ) 10 mm、直径 30 mm の円柱状発泡体の試験片を用い、50% の圧縮歪下 (試験片の半分の厚さを有するスペースバーを使用)、50℃、6 時間放置後、圧縮装置から取り出して室温で放置後、下記式から圧縮永久歪を測定した。Cs 値が小さい方が耐圧縮永久歪性に優れることを示す。

$$Cs (\%) = [(T_0 - T_F) / (T_0 - T_S)] \times 100$$

$T_0$  = 測定前の試験片の厚さ

$T_F$  = 測定後、室温で放置後の試験片の厚さ

$T_S$  = スペースバーの厚さ

## 【0100】

## 5) 反撥弾性

厚さが 15 ~ 17 mm の範囲にある発泡体の試験片を用い、スチール製の球 (16.3 g) を該試験片上に落下させ、下記式から反撥弾性を測定した。測定温度は 22℃。反撥弾性の数値が小さい方が衝撃吸収性に優れることを示す。

$$\text{反撥弾性} (\%) = [H_R / H_0] \times 100$$

$H_0$  = 球の落下高さ

$H_R$  = 球が反撥した高さ

## 【0101】

## 【実施例 1】

水添共役ジエン系共重合体としてポリマー 1 を使用して、100 重量部のポリ

マー 1 に表 1 に示した添加剤を配合した重合体組成物を作製し、その発泡体を上記の方法で成形した。得られた発泡体の特性を表 1 に示した。該発泡体は、発泡特性も良好で耐圧縮永久歪性、低反撥弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体であり、該発泡体からなる衝撃吸収材、は特に履物底材、緩衝材料として好適であった。

#### 【0102】

##### 【実施例 2】

水添共役ジエン系共重合体としてポリマー 1 を使用して、100 重量部のポリマー 1 に表 1 に示した添加剤を配合した重合体組成物を作製し、その発泡体を上記の方法で成形した。得られた発泡体の特性を表 1 に示した。該発泡体は、発泡特性も良好で耐圧縮永久歪性、低反撥弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体であり、該発泡体からなる衝撃吸収材、は特に履物底材、緩衝材料として好適であった。

#### 【0103】

##### 【実施例 3】

水添共役ジエン系共重合体としてポリマー 1 を 90 重量部、ポリオレフィン系重合体としてエチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名：EVA460；デュボン社製）を 10 重量部の配合比率とする以外は実施例 1 と同様に各種添加剤を配合して重合体組成物を作製し、発泡体に成形した。得られた発泡体は、発泡特性、耐圧縮永久歪性、低反撥弾性（衝撃吸収性）の良好な発泡体であった。

#### 【0104】

##### 【実施例 4】

水添共役ジエン系共重合体としてポリマー 1 の代わりにポリマー 2 を使用する以外は実施例 1 と同様にして、発泡特性も良好で、特に耐圧縮永久歪性、低反撥弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体を得た。

#### 【0105】

##### 【実施例 5】

水添共役ジエン系共重合体としてポリマー 1 の代わりにポリマー 3 を使用する以外は実施例 1 と同様にして、発泡特性も良好で、特に耐圧縮永久歪性、低反撥

弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体を得た。

【0106】

【表1】

	配合成分		実施例1	実施例2
	成分(A) 添加剤	水添共役ジエン系共重合体(注1) 酸化亜鉛 ステアリン酸 酸化チタン ステアリン酸亜鉛 軟化剤(注2)		
第一工程			100	100
			5	5
			1	1
			4	4
			1	1
			—	10
第二工程	添加剤	パーオキサイド(注3) 架橋助剤(注4) 発泡剤(注5)	2.2 0.4 3.5	3.0 0.4 3.5
特性	比重		0.164	0.171
	硬さ(Asker C)		35	29
	引張強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		17	13
	伸び(%)		210	250
	引裂強度(kgf/cm)		6	4
	圧縮永久歪(%)		48	40
	反発弾性(%)		7	17

(注1)ポリマー1  
 (注2)ホワイトオイル 1500 <Michang Oil Ind.Co.,Ltd (韓国)製>  
 (注3)ジクミルパーオキサイド  
 (注4)トリアリルシアヌレート  
 (注5)アゾジカルボンアミド

【0107】

【発明の効果】

本発明は、特定のビニル芳香族化合物含有量とビニル芳香族化合物重合体ブロック含有量を有する水添共役ジエン系重合体又は該水添共役ジエン系共重合体とポリオレフィン系重合体及び／又はゴム状重合体から構成される組成物を有する発泡体からなる衝撃吸収材に関し、耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反発弾性（

衝撃吸収性)に優れた発泡体からなる衝撃吸収材を提供する。かかる特性を生かして、本発明の発泡体からなる衝撃吸収材は履物用材料(インソール、ミッドソール)、家電製品材料(回転機器の衝撃吸収材、緩衝材等)、自動車部品材料(振動緩衝材、防振・防音材等)、一般包装品の緩衝材などに利用できる。特に本発明の発泡体からなる衝撃吸収材は、履物用材料(とりわけ履物底材)、緩衝材料として好適に利用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐圧縮永久歪性、耐傷付き性、低反発弾性（衝撃吸収性）に優れた発泡体からなる衝撃吸収材を提供する。

【解決手段】 ビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を超え90重量%未満である、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体を水素添加した水添共役ジエン系共重合体（A）が85重量部を超え100重量部以下、およびポリオレフィン系重合体、ゴム状重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体（B）が15重量部未満である、水添共重合体又は水添共重合体組成物を有し、反発弾性が40%以下である発泡体からなる衝撃吸収材。

【選択図】 選択図なし



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-162253  
【承継人】  
    【識別番号】 303046314  
    【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
    【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 商業登記簿謄本 1  
    【援用の表示】 平成03年特許願第046654号  
    【物件名】 承継証明書 1  
    【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2 0 0 3 - 1 6 2 2 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 0 3 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 6 2 2 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社